

US 5,194,099

DES REPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 40 157 A1**

⑤ Int. Cl. 4:
H01F 1/33 1/08

⑳ Aktenzeichen: P 37 40 157.2
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 87
㉒ Offenlegungstag: 8. 6. 89

7

DE 37 40 157 A1

㉓ **Anmelder:**

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften eV, 3400 Göttingen, DE; Robert
Bosch GmbH, 7000 Stuttgart, DE

㉔ **Vertreter:**

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

㉕ **Erfinder:**

Petzow, Günter, Prof. Dr., 7022
Leinfelden-Echterdingen, DE; Büchel, Andreas;
Durst, Klaus-Dieter, Dr., 7000 Stuttgart, DE; Henig,
Ernst-Theo, Dr., 7250 Leonberg, DE; Schneider,
Gerhard, Dipl.-Ing., 7000 Stuttgart, DE; Kronmüller,
Helmut, Prof. Dr., 7054 Korb, DE; Esper, Friedrich J.,
Dr., 7250 Leonberg, DE; Draxler, Waldemar, Dr., 7015
Korntal, DE

㉖ **Sintermagnet auf Basis von Fe-Nd-B**

Ein Sintermagnet auf Basis von Fe-Nd-B mit verbesserter
Koerzitivfeldstärke und verringerter Temperaturabhängig-
keit derselben besteht aus 25 bis 50 Gew.-% Nd, 0,5 bis 2
Gew.-% B, 0 bis 5 Gew.-% Al, 0,5 bis 3 Gew.-% O, Rest Fe und
üblichen Verunreinigungen und weist einen Sauerstoffge-
halt auf, der durch Zusatz von Sauerstoff oder sauerstoffhal-
tigen Verbindungen, insbesondere eines Al- oder/und Nd-
Oxids vor dem Dichtsintern eingestellt ist. Er ist erhältlich
durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten unter
Bildung einer Vorlegierung, Pulverisieren der Vorlegierung,
Ausrichten der Pulvers in einem Magnetfeld und Verpressen
zu einem grünen Formling, Sintern bei 1040 bis 1100°C und
anschließendes Anlassen bei 600 bis 700°C, wobei man den
Sauerstoff als Al- oder Nd-Oxid oder über die Mahl- und/
oder Sinteratmosphäre zugibt.

DE 37 40 157 A1

Beschreibung

Sintermagnete vom Typ Fe-Nd-B zeichnen sich bei Raumtemperatur durch besonders hohe magnetische Kennwerte aus:

Ihre Temperaturbeständigkeit — hauptsächlich der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} — ist jedoch unbefriedigend und verhindert die Anwendung der Magnete in temperaturbelasteten Maschinen.

Für technische Anwendungen ist es daher erforderlich, die Magnete so weit zu verbessern, daß ihr Einsatz bis 200°C bei starken Gegenfeldern möglich wird. Um dies zu erreichen, muß besonders die Koerzitivfeldstärke des Magneten weiter verbessert und die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke verringert werden, um bei höheren Temperaturen noch ausreichende Werte zu gewährleisten.

Man hat bereits versucht, diese Verbesserung durch Zusätze von weiteren Elementen zur Fe-Nd-B Legierung zu erzielen. Mit Zusätzen von Dy, Tb, Al und Nb konnte so eine deutliche Verbesserung der H_{CJ} erzielt werden.

Dy und Tb als teure, schwere SE-Metalle beeinflussen die Kristallanisotropie der $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase und somit ebenfalls die Koerzitivfeldstärke in günstiger Weise.

Aus M. H. Ghandehari, App. Phys. Lett. 48 (8) 1986 pp 548—550 ist bekannt, daß durch Reaktionssintern von $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ mit (den im Vergleich zu den reinen Elementen billigeren) Oxiden Dy_2O_3 und Tb_4O_7 , die durch Zugabe der entsprechenden Menge der reinen Elemente Dy und Tb erzielte Erhöhung von H_{CJ} verringert wird.

Dies ließ eine Verschlechterung der positiven Wirkung des Dy- bzw. Tb-Zusatzes durch Sauerstoffzugabe erkennen.

Nb-Zusatz verursacht Ausscheidungen in den $Fe_{14}Nd_2B$ -Körpern, die als Hindernisse bei der Domänenwandbewegung wirken sollen. Die Ursache des Einflusses von Al auf H_{CJ} ist noch nicht vollständig geklärt.

Aus dem Patent US 45 88 439 ist weiter bekannt, daß die Beständigkeit von Seltenerdmetalle enthaltenden Permanentmagneten gegen Korrosion zu verbessern ist, wenn die Vorlegierung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vermahlen wird. Über eine Verbesserung der Koerzitivfeldstärke wird hierbei nicht berichtet.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei Sintermagneten vom Typ Fe-Nd-B die Koerzitivfeldstärke zu verbessern und die Temperaturabhängigkeit derselben zu verringern, ohne schwere SE-Metalle wie Dy und Tb zusetzen zu müssen.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch einen Sintermagneten auf Basis von Fe-Nd-B, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er aus 25 bis 50 Gew.-% Nd, 0,5 bis 2 Gew.-% B, 0 bis 5 Gew.-% Al, 0,5 bis 3 Gew.-% O, Rest Fe und übliche Verunreinigungen besteht und der Sauerstoffgehalt durch Zusatz wenigstens eines Al- oder/und Nd-Oxids vor dem Dichtsintern eingestellt wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch Einbringen von Sauerstoff in Form von Al- oder/und Nd-Oxid sowohl eine beträchtliche Erhöhung der Koerzitivfeldstärke, als auch eine deutliche Verbesserung der Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaft erzielt werden kann.

Zusammensetzung, Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Sintermagneten sind nachstehend in Verbindung mit der Zeichnung näher beschrieben. In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 eine graphische Darstellung zwischen H_{CJ} und dem Al-Oxidgehalt für verschiedene Fe : Nd-Verhältnisse;

Fig. 2 einen Vergleich der H_{CJ} -Werte für Vorlegierung in Abhängigkeit vom Zusatz als Al;

Fig. 3 die Temperaturabhängigkeit von H_{CJ} für erfindungsgemäßen Sintermagneten mit Al_2O_3 -Zugabe;

Fig. 4 eine graphische Darstellung entsprechend Fig. 1 für eine Basislegierung und Nd_2O_3 -Zusatz.

Sintermagnete auf der Basis von Fe-Nd-B enthalten in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren normalerweise schon geringe Sauerstoffmengen als Verunreinigung. So beträgt der Sauerstoffgehalt der für die Herstellung der Sintermagnete als Zwischenprodukte gewöhnlich produzierten Fe-Nd-B-Vorlegierungen üblicherweise etwa 0,02 Gew.-%. Durch das Vermahlen der Vorlegierungen kann sich eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes ergeben, falls dieser nicht sorgfältig durch Einhaltung einer inertten Atmosphäre ausgeschlossen wird. Sauerstoffgehalte bis etwa 0,25 Gew.-% können auf diese Weise auftreten. Dieser Sauerstoff reichert sich beim späteren Flüssigphasensintern in der flüssigen, Nd-reichen Phase an und kann bei deren Erstarrung zur Bildung neuer Phasen führen.

Die Erfindung beruht nunmehr auf der Erkenntnis, daß durch die gezielte Sauerstoffzugabe in Form eines Al- bzw. Nd-Oxids, insbesondere von Al_2O_3 oder/und Nd_2O_3 , diese Phasen so beeinflusst werden können, daß die angestrebte Verbesserung der Eigenschaften, wie oben erläutert, erzielt wird.

Die Oxide werden zweckmäßig der Vorlegierung Fe-Nd-B vor oder während des Mahlens zugegeben, vorzugsweise bereits in pulvriger Form. Die mittlere Teilchengröße von zugesetztem Al_2O_3 beträgt vorzugsweise 0,5 bis 0,05 μm . Nd_2O_3 wird zweckmäßig zuerst im Attritor feinvermahlen und dann der vorliegenden Legierung zum weiteren Vermahlen zugegeben. Auf diese Weise wird eine besonders gleichmäßige Verteilung der Oxidkörner in der Pulvermischung erreicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Sintermagnet 48 bis 60 Gew.-% Fe, 38 bis 50 Gew.-% Nd, 0,9 bis 1,1 Gew.-% B und 0,1 bis 2 Gew.-% Al_2O_3 . Besonders bevorzugt werden hierbei Zusammensetzungen der genannten Art, die mit Vorlegierungen erhalten werden, deren Nd-Gehalt zwischen 18,5 und 25 Atom-% liegt und der B-Gehalt 6,0 bis 7,0 Atom-% beträgt. Hiermit gelingt es, die H_{CJ} je nach dem Nd-Gehalt der Vorlegierung um 40 bis 60% gegenüber den entsprechenden Werten ohne Al-Oxid-Zusatz zu steigern. Die Steigerung der Koerzitivfeldstärke und ihrer Temperaturbeständigkeit durch die Al_2O_3 -Zugabe ist dabei um so ausgeprägter, je höher der Nd-Gehalt ist. In Fig. 1 der Zeichnung wird graphisch die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von 4 verschiedenen Fe-Nd-B-Magneten vom Al_2O_3 -Gehalt dargestellt. An der unteren Grenze des oben angegebenen bevorzugten Bereiches für den Nd-Gehalt werden die besten Ergebnisse mit Al_2O_3 -Zusätzen bis zu 0,8% erzielt. Bei 20 Atom-% Nd-Gehalt kann jedoch bis zur oberen Grenze des Al_2O_3 -Gehaltes von 2% eine weitere Zunahme des H_{CJ} -Wertes erreicht werden.

Wird den gleichen Magneten nicht Al-Oxid sondern nur Aluminium zugesetzt, so erhält man wesentlich geringere Steigerungen der Koerzitivfeldstärke, wie in Fig. 2 gezeigt wird. Dort wird graphisch die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für die Legierung $Fe_{73,5}Nd_{20}B_{6,5}$ vom Al-Gehalt im Vergleich zu einem

Magneten, der aus derselben Vorlegierung erhalten wurde, bei dem jedoch das Al in Form von Al_2O_3 zugesetzt wurde, dargestellt. Die erfindungsgemäß erzielte, wesentliche Verbesserung durch Al_2O_3 -Zugabe gegenüber dem Al-haltigen Magneten ist daraus evident.

Die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_C bei den erfindungsgemäßen Magneten ist wesentlich verbessert. Für die spezielle Zusammensetzung $\text{Fe}_{74,5}\text{Nd}_{19,5}\text{B}_{6,0} + 2 \text{ Gew.-% Al}_2\text{O}_3$ ist die Temperaturabhängigkeit in Fig. 3 dargestellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Sintermagnet 2 bis 6,5% Nd_2O_3 . Fig. 4 zeigt, daß ausgehend von einer Vorlegierung $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{18,5}\text{B}_6$ der Zusatz von Nd_2O_3 eine Erhöhung von H_C im angegebenen Bereich von 2 bis 6,5 Gew.-% ergibt, die bis zu 15% beträgt. Überschreitet der Nd_2O_3 -Gehalt die angegebene obere Grenze, so nehmen die nichtmagnetischen Phasenanteile zu.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sintermagnete erfolgt durch eine Abwandlung der bekannten Herstellungsmethode. Diese besteht im Zusammenschmelzen der reinen Komponenten unter Bildung einer Vorlegierung, Pulverisieren der Vorlegierung, Ausrichten des Pulvers in einem Magnetfeld und Verpressen des so ausgerichteten Pulvers zu einem grünen Formling, Sintern des Formlings bei einer Temperatur zwischen 1040 bis 1100°C und anschließendem Anlassen bei 600 bis 700°C. Erfindungsgemäß ist ein derartiges Verfahren nun dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzung aus 25 bis 50 Gew.-% Nd, 0,5 bis 2 Gew.-% B, 0,5 bis 3 Gew.-% O, 0 bis 5 Gew.-% Al, Rest Fe und übliche Verunreinigungen verwendet, wobei man mindestens einen Teil des Sauerstoffs in Form eines Al- und/oder Nd-Oxids zufügt und vor der Herstellung des Grünlings homogen einmischt. Bevorzugt beträgt der Zusatz 0,1 bis 2% Al_2O_3 oder 2 bis 6,5% Nd_2O_3 . Auch Mischungen dieser Oxide können verwendet werden.

Das Al- oder/und Nd-Oxid wird, vorzugsweise in feinstgepulverter Form, im allgemeinen der gepulverten Vorlegierung zugegeben und mit derselben vermahlen, um eine möglichst homogene Verteilung zu erzielen. Die in den Figuren dargestellten Werte wurden mit in dieser Weise hergestellten Magneten erhalten, die 30 Minuten gemahlen, 1 Stunde bei 1060°C gesintert und anschließend 1 Stunde bei 600°C angelassen wurden. Die gleichen Verbesserungen der magnetischen Eigenschaften werden erzielt, wenn alternativ Al- und/oder Nd-Oxid beim Schmelzen der Vorlegierung zugesetzt wird oder der Sauerstoff über die Mahl- und/oder Sinteratmosphäre zugegeben wird.

Patentansprüche

1. Sintermagnet auf Basis von Fe-Nd-B, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 25 bis 50 Gew.-% Nd, 0,5 bis 2 Gew.-% B, 0 bis 5 Gew.-% Al, 0,5 bis 3 Gew.-% O, Rest Fe und übliche Verunreinigungen besteht und der Sauerstoffgehalt durch Zusatz von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere eines Al- oder/und Nd-Oxids vor dem Dichtsintern eingestellt ist.
2. Sintermagnet insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 48 bis 60 Gew.-% Fe, 38 bis 50 Gew.-% Nd, 0,9 bis 1,1 Gew.-% B und 0,1 bis 2 Gew.-% Al_2O_3 enthält.
3. Sintermagnet nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 48 bis 60 Gew.-% Fe, 38 bis

50 Gew.-% Nd, 0,9 bis 1,1 Gew.-% B und 2 bis 6,5 Gew.-% Nd_2O_3 enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines Fe-Nd-B-Sintermagneten durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten unter Bildung einer Vorlegierung, Pulverisieren der Vorlegierung, Ausrichten des Pulvers in einem Magnetfeld und Verpressen zu einem grünen Formling, Sintern bei 1040 bis 1100°C und anschließendes Anlassen bei 600 bis 700°C, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzung aus 25 bis 50 Gew.-% Nd, 0,5 bis 2 Gew.-% B, 0,5 bis 3 Gew.-% O, 0 bis 5 Gew.-% Al, Rest Fe und übliche Verunreinigungen besteht, wobei der Sauerstoff vor dem Dichtsintern zugefügt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 2% Al_2O_3 zugesetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 2 bis 6,5% Nd_2O_3 zugesetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Al- oder/und Nd-Oxid beim Erschmelzen der Vorlegierung zugesetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Al- oder/und Nd-Oxid der Vorlegierung beim Mahlen zugesetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Sauerstoff über die Mahl- und/oder Sinteratmosphäre zugesetzt.

- Leerseite -

Die folgenden Angaben sind für die
Berechnung der Kosten der
Produktion der Waren und
Dienstleistungen der
Unternehmen der Volkswirtschaft
für das Jahr 1958.

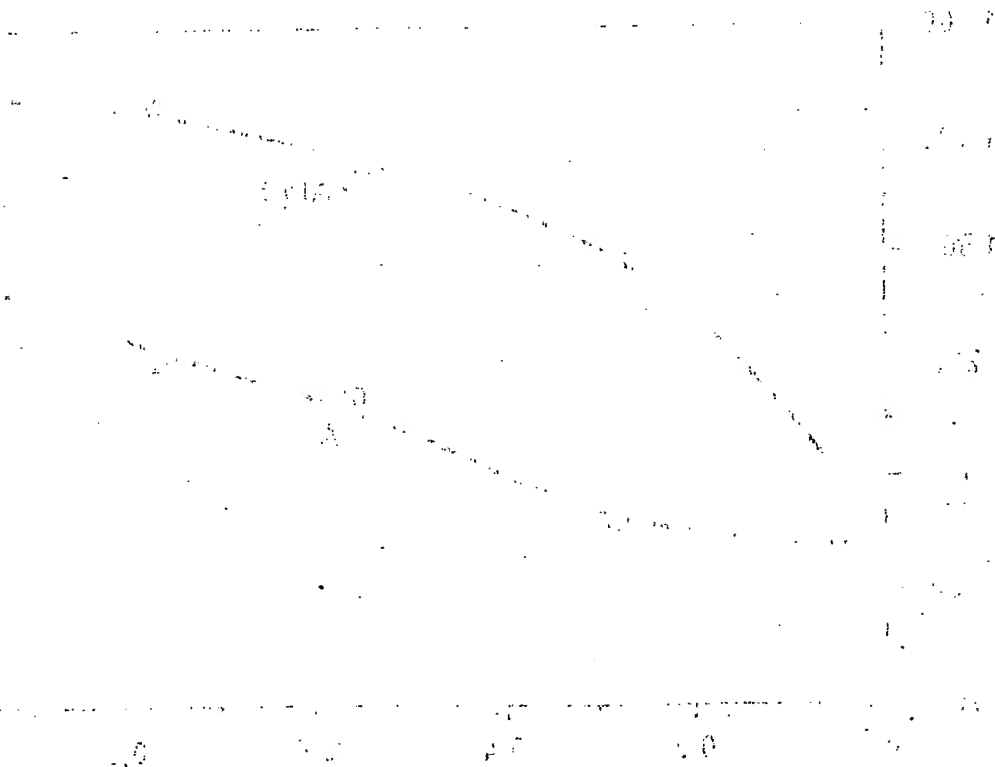


FIG. 2

Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von $\text{Fe}_{73,5}\text{Nd}_{20}\text{B}_{6,5}$ Magneten vom Al-Gehalt. Bei den mit \square bezeichneten Proben wurde Al beim Erschmelzen der Vorlegierung in reiner Form, bei den mit \diamond bezeichneten Proben beim Mahlen als Al_2O_3 zugegeben.

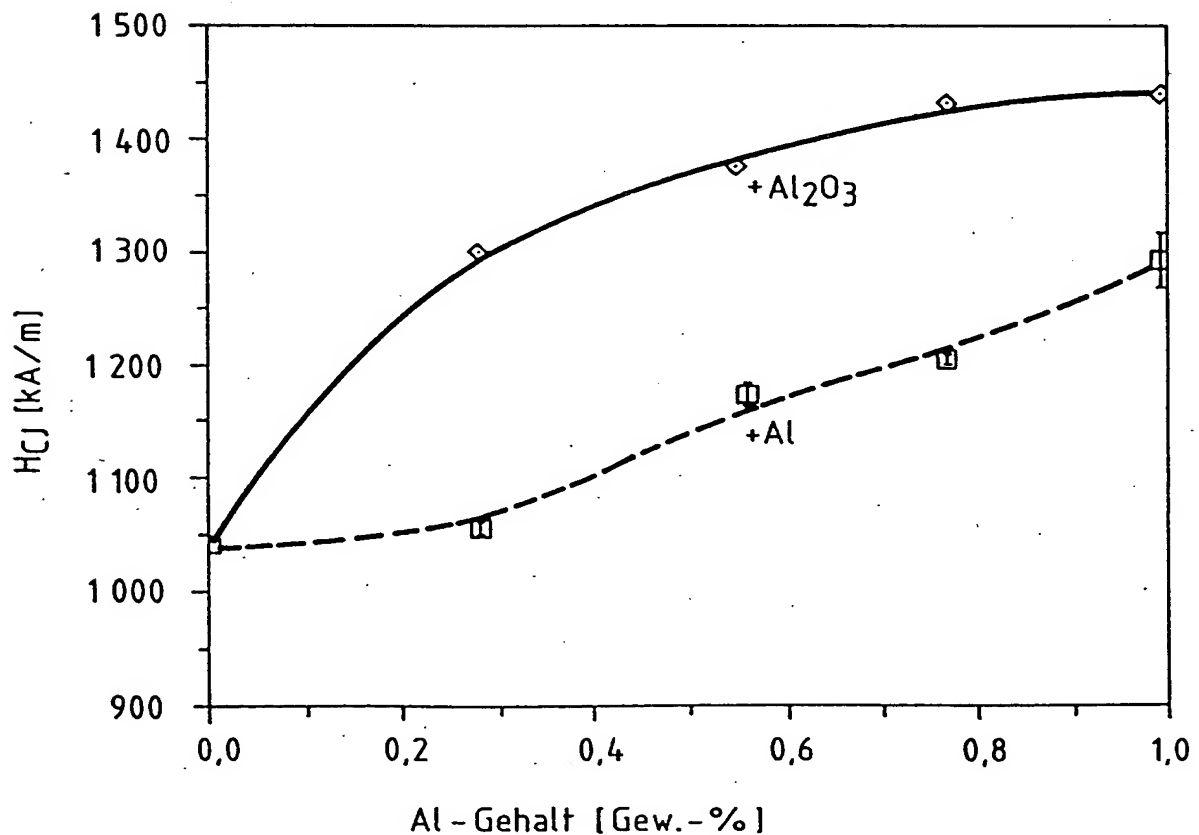


FIG. 3

Temperaturabhängigkeit von H_C der
Legierung Fe_{74,5}Nd_{19,5}B_{6,0} mit 2 Gew.-%
Al₂O₃-Zusatz

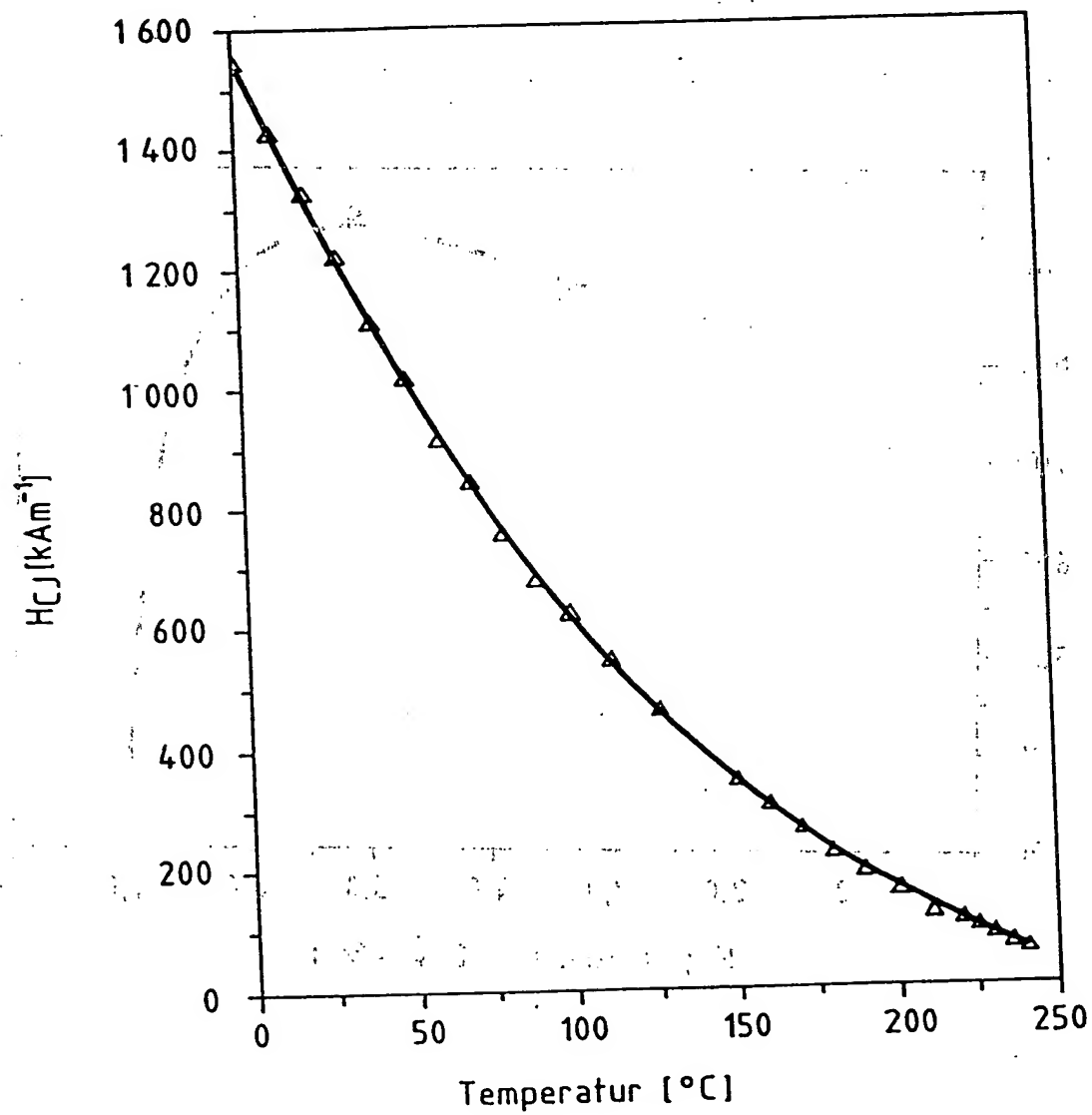
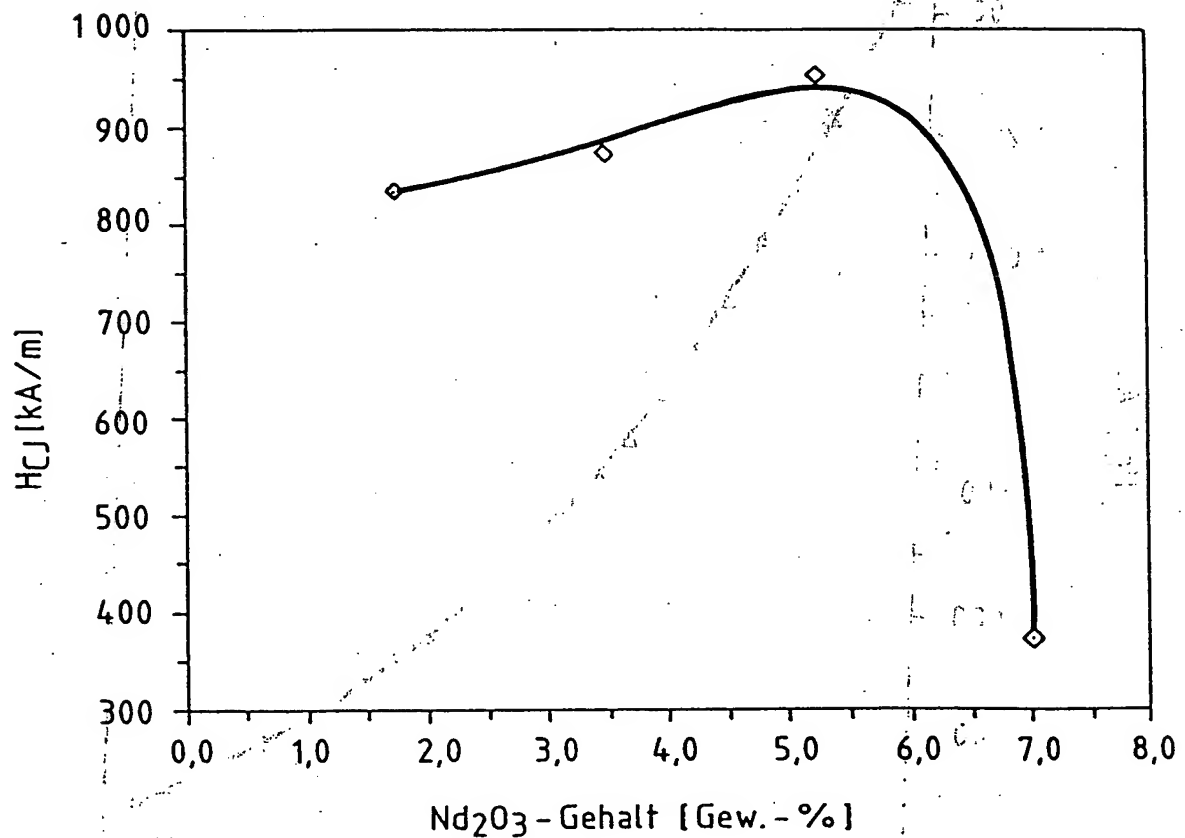


FIG. 4

Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke
von Fe₇₅Nd_{18,5}B_{6,5} Magneten vom Nd₂O₃-Gehalt.
Das Nd₂O₃-Pulver wurde beim Mahlen zugegeben.



3740157

1/4

Nummer:

37 40 157

Int. Cl. 4:

H 01 F 1/33

Anmeldetag:

26. Novemb r 1987

Offenlegungstag:

8. Juni 1989

FIG. 1

Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von Fe-Nd-B Magneten vom Al_2O_3 -Gehalt. Zu den unterschiedlichen Fe-Nd-B-Vorlegierungen (\diamond Fe₇₅Nd_{18,5}B_{6,5}; \blacktriangle Fe_{73,5}Nd₂₀B_{6,5}; \bullet Fe₇₁Nd_{22,5}B_{6,5}; \square Fe_{68,5}Nd₂₅B_{6,5}) wurde Al_2O_3 -Pulver beim Mahlen zugegeben.

